



DISEÑO DE REACTORES HETEROGÉNEOS

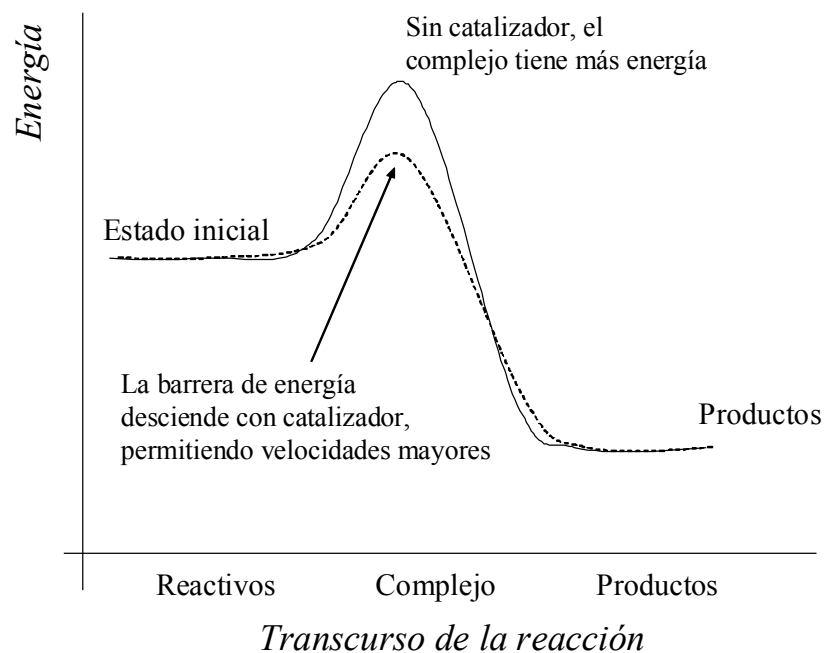
Tema 2. Reactores catalíticos

Introducción

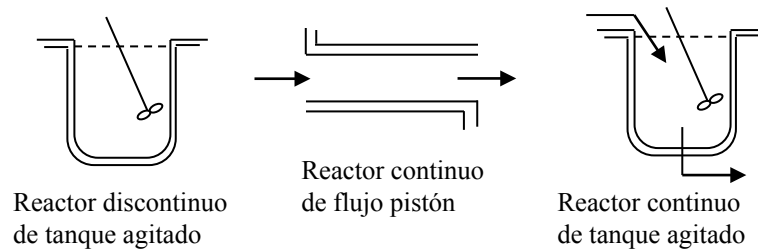
- Tema con dos partes
 - Reacciones heterogéneas. Catálisis.
 - Diseño de reactores catalíticos.
- Catalizador: sustancia que aumenta velocidad de reacción pero no interviene en la reacción.
 - Sólidos
 - Líquidos (complejos) ... veloc. reacción HOMOGÉNEA
- Características de los catalizadores: selectividad, no varía condiciones equilibrio químico, necesarios muchos ensayos, $\text{actividad} = f(\text{quim} + \text{fis})$, se forman productos intermedios*, reduce la barrera de energía potencial que se ha de superar (teoría del estado de transición).

Teoría del estado de transición

- Producto intermedio:
 - Por asociación con región
 - Por sometimiento a fuerzas de superficie
 - Por radicales libres que se mueven entorno a la superficie



Ecuación de velocidad



a) Para el RDTA, aplicado a todo el volumen

$$dN_A/dt = g_A \quad (2.1)$$

siendo N_A los kmol de A que hay dentro del reactor, y g_A los kmoles generados/s en este reactor, y por tanto es una propiedad extensiva.

b) Para un elemento de volumen del reactor de flujo de pistón:

$$n_A + dn_A - n_A = dg_A \quad (2.2)$$

siendo n_A el flujo molar de entrada (kmol/s), $n_A + dn_A$ el flujo molar de salida y dg_A la generación de A.

c) Para el reactor continuo de tanque agitado:

$$n_A - n_{Ao} = g_A \quad (2.3)$$

Velocidad de reacción en sistemas heterogeneos

$$r = g_A / (\text{propiedad extensiva})$$

En sistemas catalíticos, se puede encontrar la velocidad de reacción expresada de muchas formas.

1. Basada en la superficie externa del catalizador

$r_A = g_A / S$ [kmoles reaccionados/m² superficie externa catalizador·s]
siendo S la superficie externa del catalizador.

2. Basada en el peso de las partículas del catalizador

$r'_A = g_A / M$ [kmoles reaccionados/kg de catalizador·s]
siendo M la masa de catalizador.

3. Basada en el volumen de la mezcla reactivo

$r''_A = g_A / V$ [kmoles reaccionados/m³ mezcla react.s]
siendo V el volumen de la mezcla reactivo.

4. Basada en el volumen de las partículas de catalizador

$r'''_A = g_A / V_p$ [kmoles reaccionados/m³ part.s]
siendo V_p el volumen de las partículas.

A partir de las expresiones anteriores, despejando g_A, se puede demostrar la siguiente equivalencia:

$$g_A = r_A S = r'_A W = r''_A V = r'''_A V_p$$

¡ UNIDADES !

Ecuación de velocidad

- Las unidades de las constantes en la expresión de velocidad cambiarán.
- Por ejemplo, si la reacción fuera de pseudo-primer orden
 - $r_A = kC_A$ $[k] = \text{m}^3\text{flu}/\text{s} \cdot \text{m}^2\text{cat}$
 - $r'_A = k'C_A$ $[k'] = \text{m}^3\text{flu}/\text{kg} \cdot \text{m}^2\text{cat}$
- i La expresión de velocidad no va a ser tan simple, generalmente !



Términos que contendrá 'r'- etapa limitante

1. *Difusión externa (o resistencia de la película)*: difusión de los reactivos hacia la superficie exterior del catalizador.
2. *Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros)*: difusión de los reactivos hacia el interior del catalizador, donde se va a producir la reacción mayoritariamente.
3. *Adsorción química (o física en ciertas ocasiones) en la superficie*: durante la unión de las moléculas del reactivo en algún lugar de la superficie del catalizador.
4. *Reacción química superficial*: reacción en la superficie de la partícula de catalizador.
5. *Desorción química en la superficie*: durante la separación de las moléculas de producto de la superficie del catalizador.
6. *Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros)*: difusión de los productos hacia el exterior del catalizador.
7. *Difusión externa (o resistencia de la película)*: durante la salida de los productos hacia el seno de la fase gaseosa.

3,4,5 → “etapa química”

2,6 → especiales por estar en paralelo

Términos que contendrá 'r'- etapa limitante

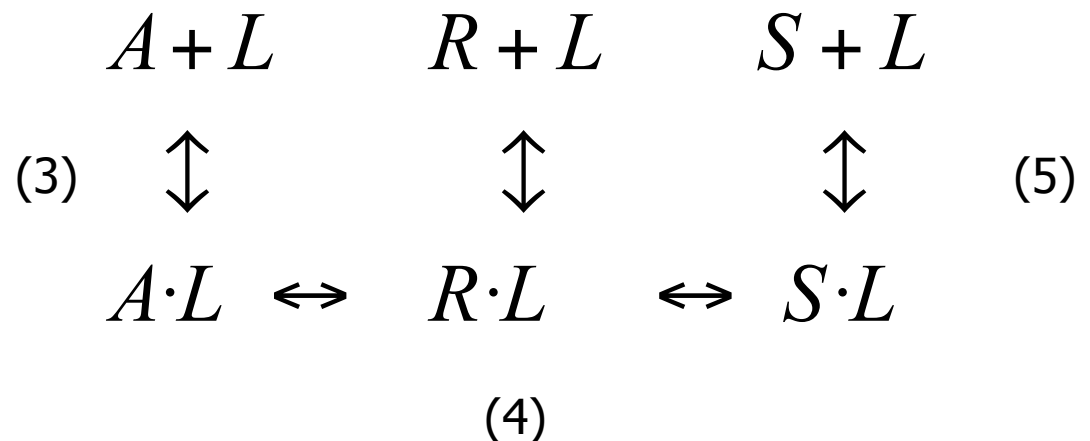


Otros factores que pueden influir

8. *Flujo de calor en la propia partícula:* aparece fundamentalmente en reacciones rápidas exotérmicas o endotérmicas, y provoca gradientes de temperatura dentro de la partícula.
9. *Flujo externo de calor:* provoca un gradiente de temperaturas entre la superficie exterior de la partícula y la corriente de fluido exterior. En este caso, el catalizador podría tener temperatura uniforme en todos sus puntos, pero distinta a la temperatura del seno del fluido exterior.

Etapa química limitante

- Situación poco común.
- $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $T = 120^\circ C$. $P = 100$ atm.
- Mecanismos de catálisis: implicada transferencia de electrones.
- Distintos ejemplos: craqueo hidrocarburos, hidrogenaciones... (ver texto)
- Caso general: $A \rightleftharpoons S$



Etapa química limitante

- ¿Cómo es la expresión de velocidad? ¿Y los perfiles de concentración?
- Teoría de LANGMUIR para la adsorción.
Hipótesis:
 1. Los centros activos son unienergéticos.
 2. Se adsorbe una sola capa
 3. No existe interacción entre moléculas adsorbidas.
 4. Se puede aplicar un equilibrio a la etapa de adsorción:



Langmuir

Así, para la etapa $A + L \rightleftharpoons A \cdot L$

Si $C_{A \cdot L}$ es la concentración de $A \cdot L$ [kmol/m²], C_A es la concentración en fase gas [kmol/m³], C_L es la concentración de centros activos [kmol/m²], cuando se alcance el equilibrio se cumplirá que:

$$K_A = \text{constante de equilibrio de quimiadsorción} = \frac{C_{A \cdot L}}{C_A \cdot C_L}$$

Los valores de las velocidades del proceso directo e inverso vienen dados por:

$$r_a \text{ (velocidad de adsorción)} = k_a C_A C_L$$

$$r_d \text{ (velocidad de desorción)} = k_d C_{AL}$$

$$\text{donde } k_d = k'_o \cdot \exp(-E_d/RT); \quad k_a = k_o \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Etapa química limitante

En el equilibrio se cumplirá:

$$k_a C_A \cdot C_L = k_d \cdot C_{AL}$$

$$\frac{C_{AL}}{C_A C_L} = \frac{k_a}{k_d} = K_A$$

Se puede relacionar C_{AL} con C_t de la siguiente forma:

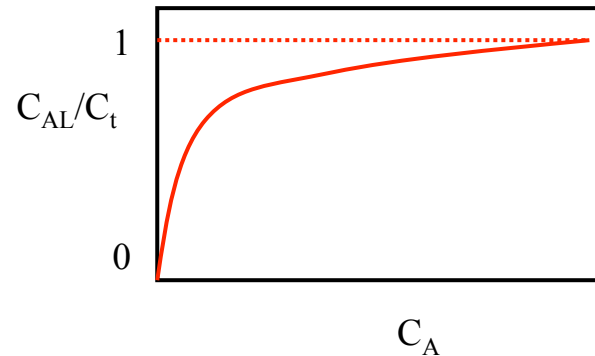
$$C_t = C_L + C_{AL} = C_L + K_A C_A C_L = C_L (1 + K_A C_A)$$

donde C_t es la concentración de centros activos [centros activos/m²]. Luego queda:

$$C_L = \frac{C_t}{1 + K_A C_A}$$

y la porción de centros activos ocupados será:

$$\frac{C_{AL}}{C_t} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$



Ejemplo: oxidación de hidrocarburos

Oxidación HC

*En muchas reacciones catalíticas de **oxidación de hidrocarburos**, se ha comprobado que las etapas lentas, que controlan el proceso, son la quimiadsorción del O₂ y/o la reacción química superficial entre el O₂ quimiadsorbido con el hidrocarburo sin adsorber en fase gaseosa. Se van a deducir la ecuación cinética para ambos casos. El mecanismo de la reacción es el siguiente:*



*Si el **proceso controlante es la quimiadsorción del O₂**, la velocidad de reacción vendrá dada por la etapa 1 (las demás serán muy rápidas), y será:*

$$r = k C_{O_2} C_L$$

Por otra parte se cumple que:

$$C_t = C_L + C_{L-O_2}$$

Oxidación HC

Si el *proceso controlante es la quimiadsorción del O₂*, la velocidad de reacción vendrá dada por la etapa 1 (las demás serán muy rápidas), y será:

$$r = k C_{O_2} C_L$$

Por otra parte se cumple que:

$$C_t = C_L + C_{L-O_2}$$

Al ser la reacción química superficial más rápida $C_{L-O_2} = 0$ y entonces

$$C_L = C_t$$

Por tanto:

$$r = k C_{O_2} C_t = k C_t C_{O_2} = k' C_{O_2}$$

es decir la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de oxígeno.



Oxidación HC

Si la *etapa controlante es la reacción química superficial*, la etapa 1 estará en equilibrio (de constante K_{ad}), la etapa 2 será lenta e irreversible y la 3 rápida e irreversible. En este caso la velocidad vendrá dada por:

$$r = k C_{O_2-L} C_{R-H}$$

$$\text{y } C_t = C_L + C_{O_2-L}$$

Recordando que: $K_{ad} = \frac{C_{O_2-L}}{C_{O_2} C_L}$ y por tanto $C_{O_2-L} = K_{ad} C_{O_2} C_L$

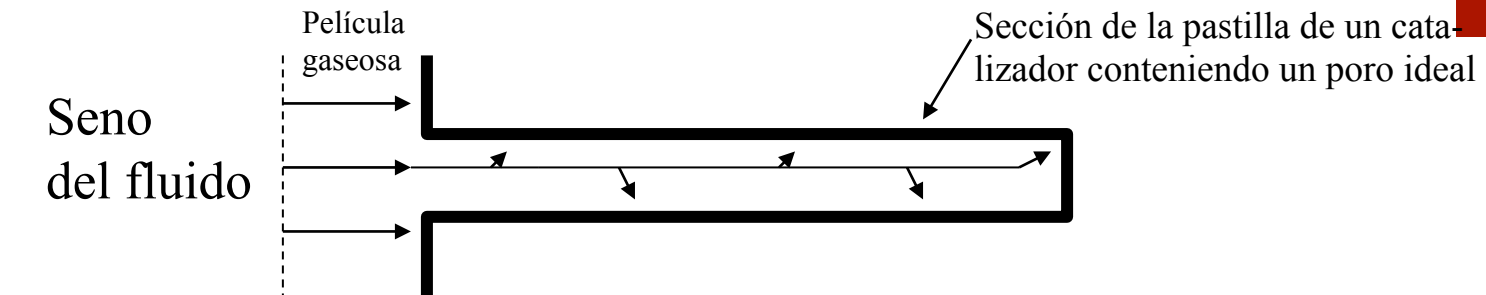
ya que al ser la etapa de adsorción la más lenta los reactivos y los productos estarán en equilibrio. Se deduce:

$$C_t = C_L + K_{ad} C_{O_2} C_L = C_L (1 + K_{ad} C_{O_2}) \quad C_L = \frac{C_t}{1 + K_{ad} C_{O_2}}$$

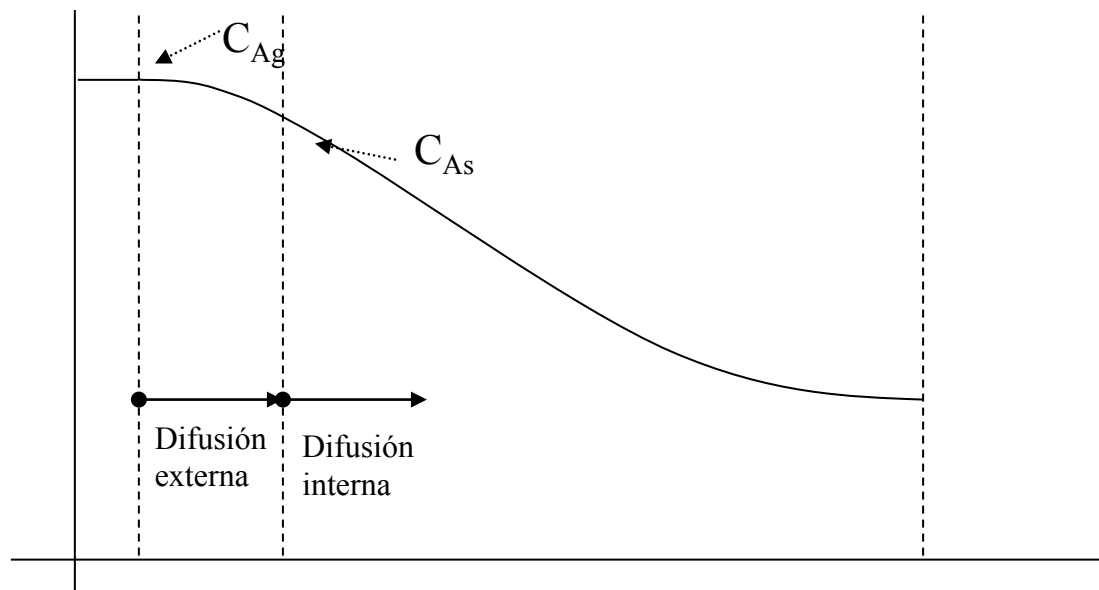
Entonces:

$$r = k C_{O_2-L} C_{R-H} = k C_{R-H} C_{O_2} C_L K_{ad} = \frac{k K_{ad} C_t C_{R-H} C_{O_2}}{1 + K_{ad} C_{O_2}} = \frac{k' C_{R-H} C_{O_2}}{1 + K_{ad} C_{O_2}}$$

Difusión en pastillas de catalizador



Concentración reactivo



Difusión externa limitante

- Ocurre si la temperatura es ALTA y el diámetro (p) bajo.
- Primer caso: existe contradifusión A → B
- El flujo de reactivo que llega hasta la superficie de catalizador viene regido por el coeficiente de transporte de materia k_c entre el fluido y el sólido.
- La velocidad del proceso ("reacción") en este caso vendría dada por:

$$(-r_A) = -\left(\frac{1}{S_{ex}}\right) \cdot g_A = k_c (C_{Ag} - C_{AS}) \quad [\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$$

k_c = coeficiente individual de transferencia de materia (((kmol/(sm²))/kmol/m³))

S_{ex} = Superficie externa de la partícula (m²)

C_{Ag} = Concentración del reactivo A en el fluido (kmol/m³)

C_{AS} = Concentración en la superficie (kmol/m³)

Difusión externa limitante

- Nuestro problema radica en calcular o estimar K_c

- K_c está relacionado con el módulo de Sherwood:
$$Sh = \frac{(k_c d_p)}{D}$$

D = Coeficiente de difusión molecular, que se debe conocer o estimar mediante ecuaciones semiempíricas, d_p = Diámetro efectivo de la partícula, es decir, el diámetro de una esfera que tenga la misma área exterior.

Se relaciona el módulo de Sherwood con los números de Reynolds y Schmidt, mediante el parámetro j_D :

$$j_D = \frac{Sh}{((Sc)^{1/3} Re)}$$

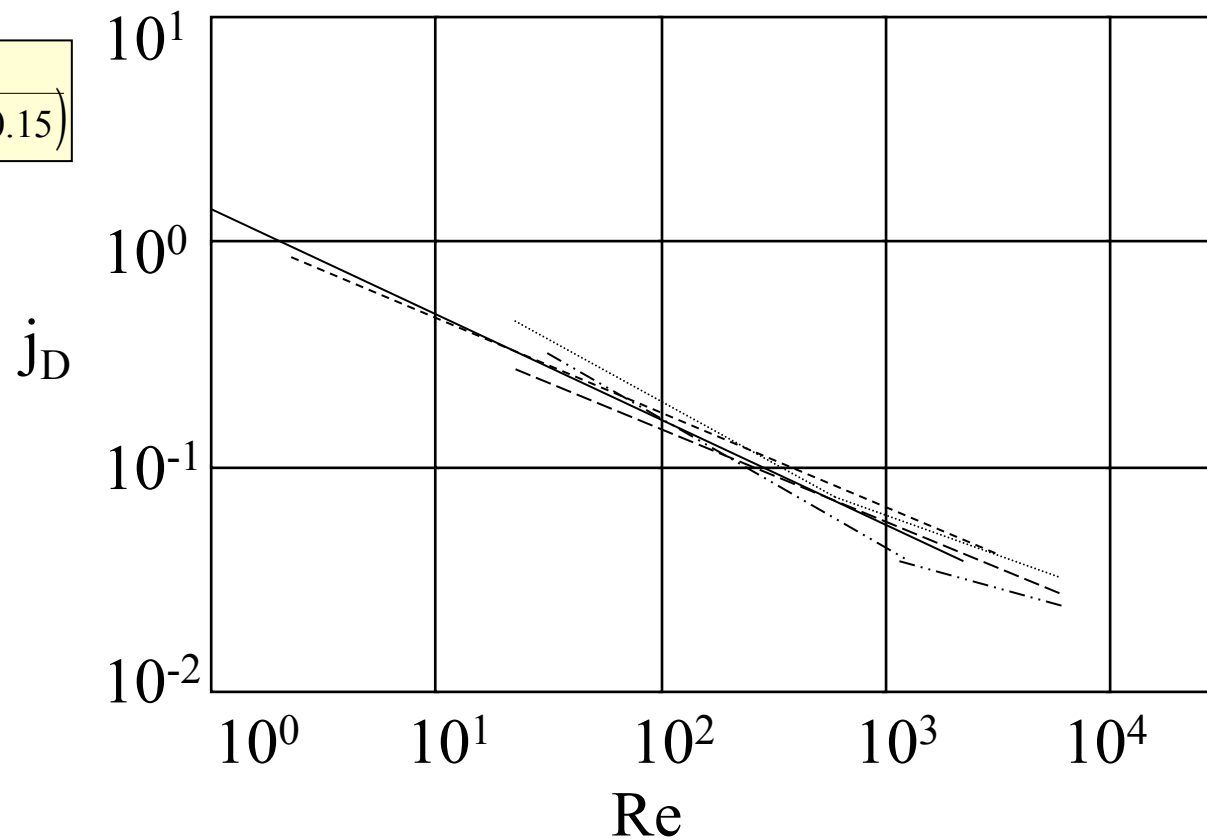
donde:

$$Re = \frac{d_p \rho u}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{(\rho D)}$$

siendo u la velocidad superficial, calculada como caudal/sección total del reactor.

Difusión externa limitante

$$j_D = \frac{0.725}{\left((\text{Re})^{0.41} - 0.15\right)}$$



Difusión externa limitante: ¿Qué ocurre si no hay contradifusión?



- El valor de k_C se obtiene mediante las expresiones anteriores y dividiendo por y_{fA} .

$$k_C = \frac{k_C^o}{y_{fA}}$$

donde k_C^o es el coeficiente individual calculado para contradifusión y y_{fA} es 1+la fracción molar de A, que para un esquema de la reacción $aA+bB+\dots \rightarrow rR+sS+\dots$

$$y_{fA} = \frac{(1 + \delta_A y_A) - (1 + \delta_A y_{As})}{\ln\left(\frac{1 + \delta_A y_A}{1 + \delta_A y_{As}}\right)}$$

$$\delta_A = \frac{(r + s + \dots) - (a + b + \dots)}{a}$$

- En presencia de una gran cantidad de inerte y_{fA} será la unidad
- En las ecuaciones anteriores, y_A es la fracción molar de A en el fluido, y y_{As} en la superficie.

Tipos de difusión interna

- Ley de Fick para la difusión de A a través de una mezcla gaseosa A+B

$$N_A = x_A(N_A + N_B) - c \cdot D_{AB} \cdot \nabla X_A \quad [\text{kmol}_A/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$$

c = concentración

X_A = fracción molar de A

∇X_A = derivada de X_A en todas las direcciones.

Primer término: movimiento general

Segundo término: difusión

- Si existe contradifusión ($N_A = -N_B$) y la difusión es en una sola dirección ($\nabla X_A = dX_A/dx$) tenemos que:

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)$$

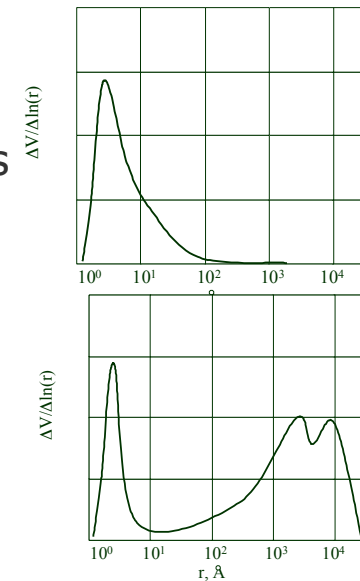
Tipos de poros

- Los catalizadores industriales tienen una superficie interna S_g que varía de 10 a 2000 m²/g. Dentro de la partícula catalítica, hay una distribución de poros, denominándose:
 - macroporos: anchura superior a 50 nm (geles porosos, vidrios)
 - mesoporos: anchuras entre 2 y 50 nm (arcillas, tamices moleculares de sílice-alúminas)
 - microporos: anchuras inferior a 2 nm (zeolitas, carbones activos).
- Suponiendo que los poros fueran cilíndricos, el radio medio del poro se puede calcular mediante la relación:

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon}{\rho_s S_g}$$

siendo (ρ_s) la densidad aparente del sólido (masa de sólido/volumen total incluyendo poros) y S_g la superficie específica interna (m²/g).

ε = porosidad interna = $V_{\text{huecos}}/V_{\text{total}}$



Tipos de difusión

1) Poros muy pequeños: configuracional (unas moléculas pasan y otras no)

2) 1000-20 Å : Knudsen
 d_{poro} aprox. recorrido libre

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{M_A} \right)^{1/2}$$

3) $d_p > 1000$ Å: ordinaria

■ Tamaños intermedios:

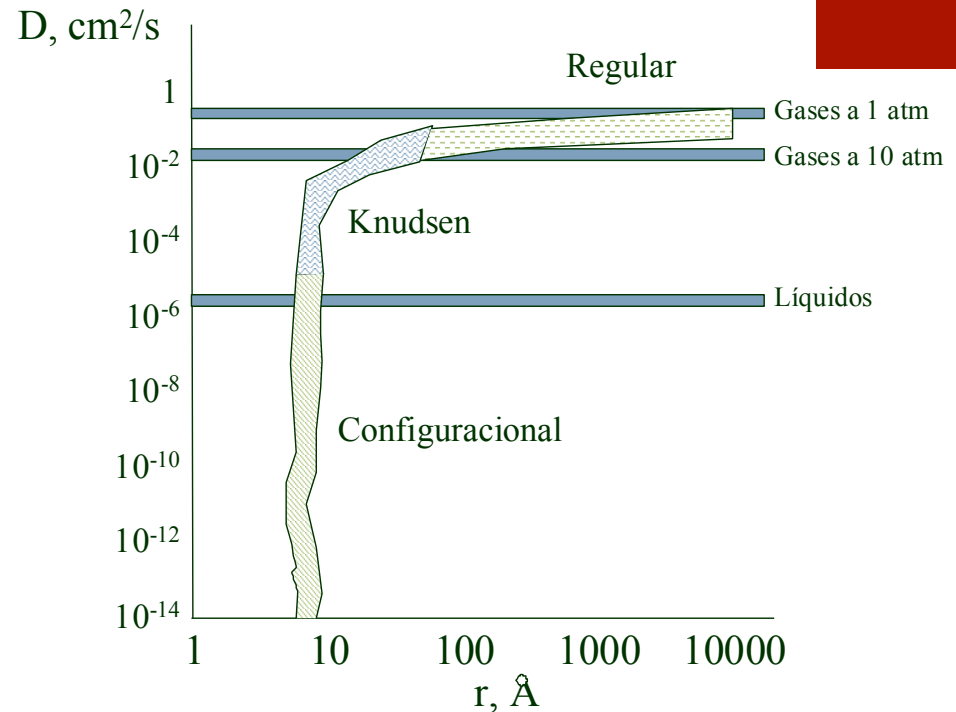
$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}$$

■ En los catalizadores porosos, y para un proceso $A \leftrightarrow B$ la ley de difusión se aplica como

$$N_A = -D_e \cdot \left(\frac{dC_A}{dx} \right)$$

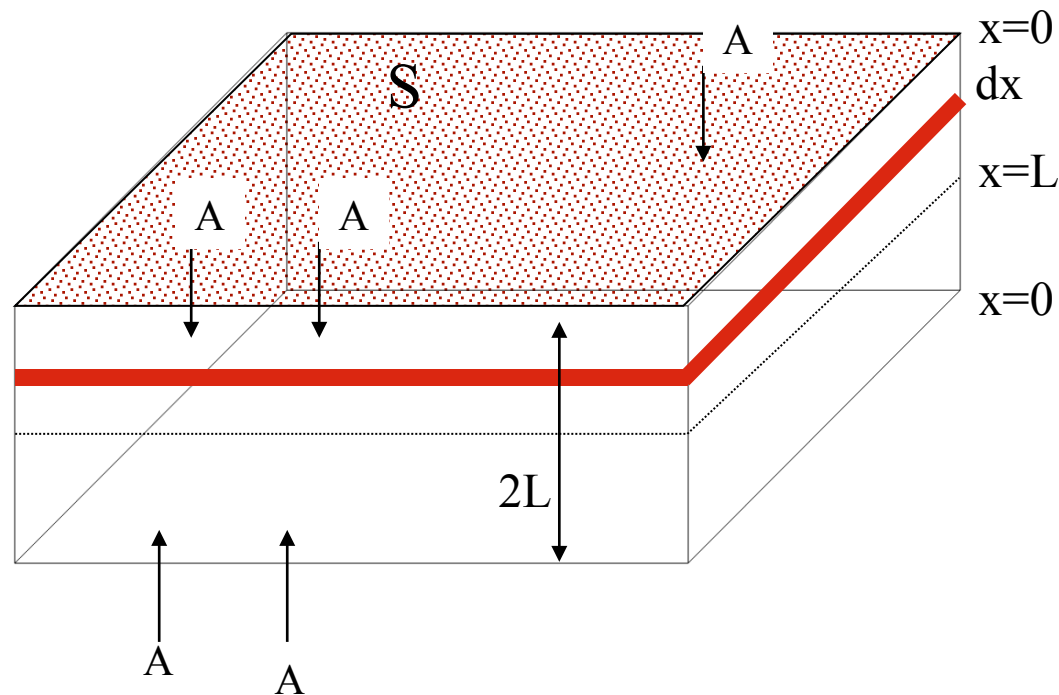
$$D_e = \frac{D_M \epsilon}{\tau}$$

τ es el factor de tortuosidad (valor frecuente 3 ó 4 ó $1/\epsilon$).



Velocidad de reacción para difusión interna lenta

Caso general de etapa química de primer orden: $A \rightarrow B$
Geometría de pastilla plana: sin efectos laterales (folio)



Velocidad de reacción para difusión interna lenta

Realizando un balance de materia en régimen estacionario para el reactivo A en el $dV = S \, dx$ de la pastilla considerado, se obtiene:

Salida - entrada + acumulación = generación [kmolA/s]

$$N_{Ax+dx} S - N_{Ax} S + 0 = r_A \cdot dV = r_A \cdot S \cdot dx$$

N_A la densidad de flujo de A (kmol A/(s.m²)) y r_A la velocidad de reacción de A (kmol A/(s m³ cat)), que se va a suponer que es de primer orden

$$\frac{dN_A}{dx} = r_A = -k \cdot C_A \quad \frac{d\left(-D_e \frac{dC_A}{dx}\right)}{dx} = -k C_A$$

Por lo tanto, en este caso particular:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \left(\frac{k}{D_e}\right) C_A = 0$$

La solución general de esta ecuación diferencial es:

$$C_A = M_1 \cdot \exp(+mx) + M_2 \cdot \exp(-mx)$$

donde el valor de m viene dado por: $m = \left(\frac{k}{D_e}\right)^{1/2}$

Velocidad de reacción para difusión interna lenta

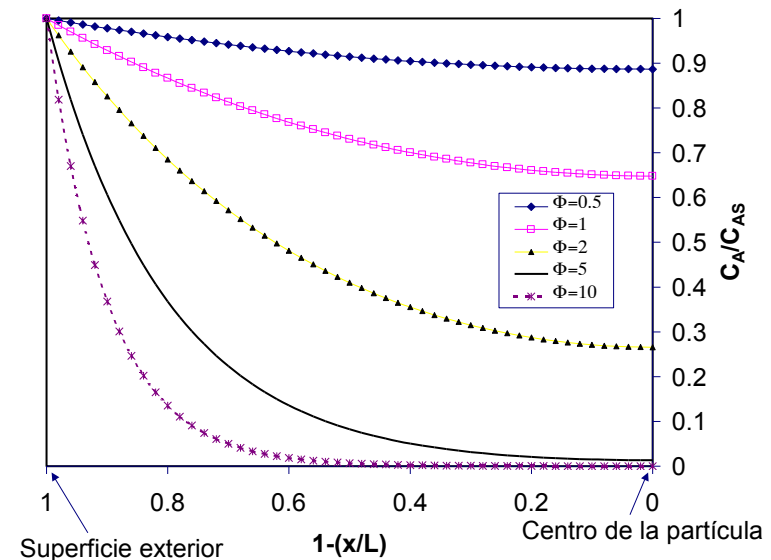
Los valores \mathbf{M}_1 y \mathbf{M}_2 son unas constantes que pueden ser determinadas por las condiciones de contorno:

- 1) $C_A = C_{As}$, para $x = 0$
- 2) $dC_A/dx = 0$, para $x = L$ (mínimo en el centro de la pastilla)

Finalmente:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh[m(L-x)]}{\cosh(mL)}$$

A la vista de esta ecuación se puede deducir que se produce un descenso de la concentración de reactivo conforme éste va avanzando hacia el interior de la pastilla. Este descenso depende de una magnitud adimensional mL , que se define como *módulo de Thiele*.



$mL \uparrow$ implica que $C_A \downarrow$ mucho, es decir, \uparrow problemas de difusión

$mL \uparrow$ si $L \uparrow$, $k \uparrow$ ó $De \downarrow$

Factor de eficacia – geometría plana

- Para determinar la disminución de la **velocidad de la reacción** en el caso en el que la difusión a través de la pastilla porosa sea importante, se introduce una nueva magnitud, el factor de eficacia, que se expresa por:

$$\eta = \frac{\text{generación real (kmol A/s)}}{\text{generación sin efecto de difusión interna (kmol A/s)}} = \frac{\text{velocidad real media (kmol A/(s m}^3 \text{ cat))}}{\text{velocidad media sin efecto de difusión interna (kmol A/(s m}^3 \text{ cat))}}$$

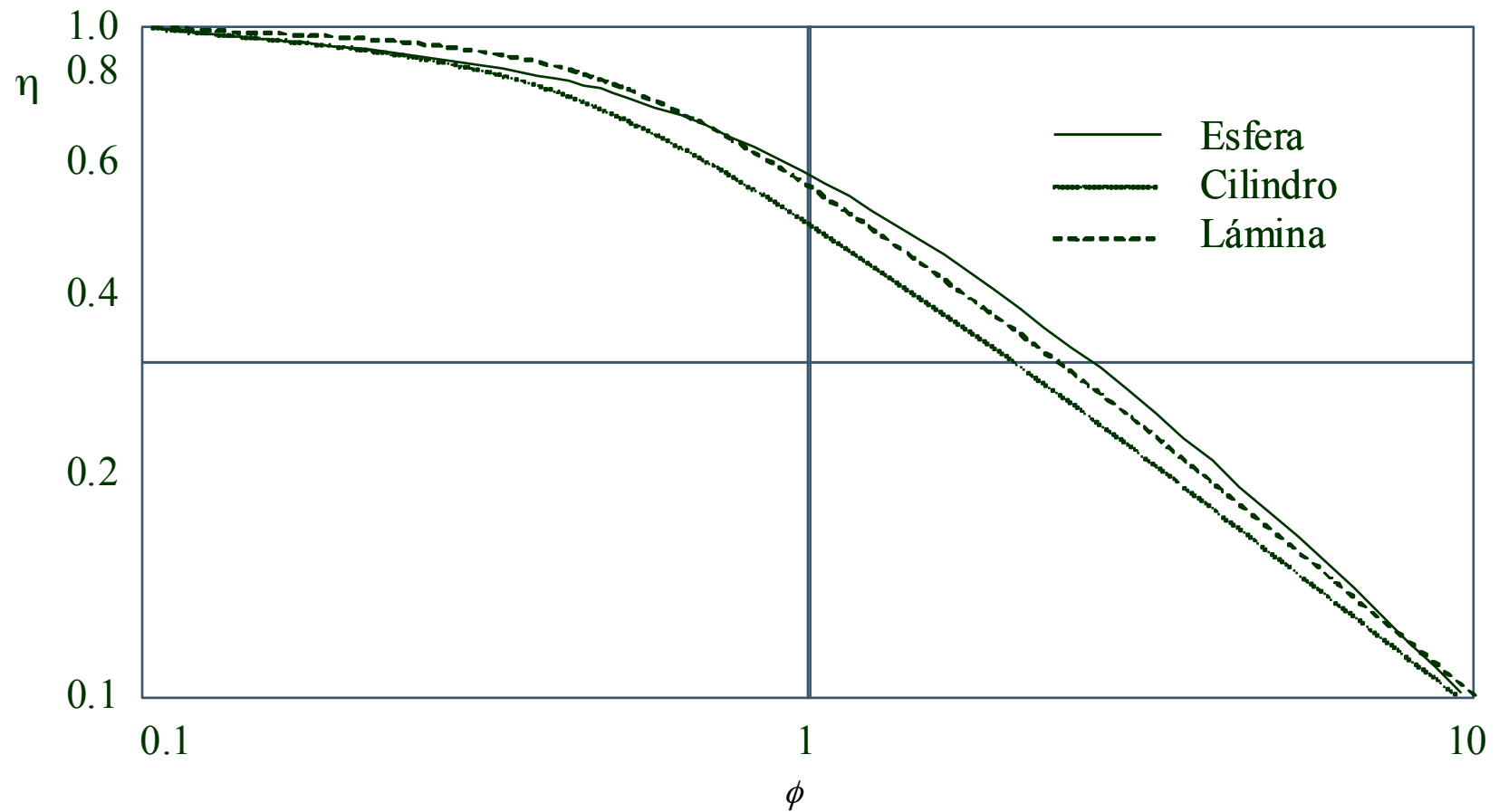
$$\eta = \frac{\overline{(-r_A''')}}{(-r_A''')_{\text{sin difusión}}} \rightarrow \overline{(-r_A''')} = +kC_{As}\eta$$

$$\eta = \frac{\overline{(-r_A''')}}{(-r_A''')_{\text{sin difusión}}} = \frac{\int_0^V (-r_A''') dV}{kC_{As}V} = \frac{\int_0^L (-r_A''') dL}{kC_{As}L} = \frac{\int_0^L kC_{As} dL}{kC_{As}L} = \frac{k \int_0^L C_{As} \frac{\cosh(m(L-x))}{\cosh(mL)} dL}{kC_{As}L}$$

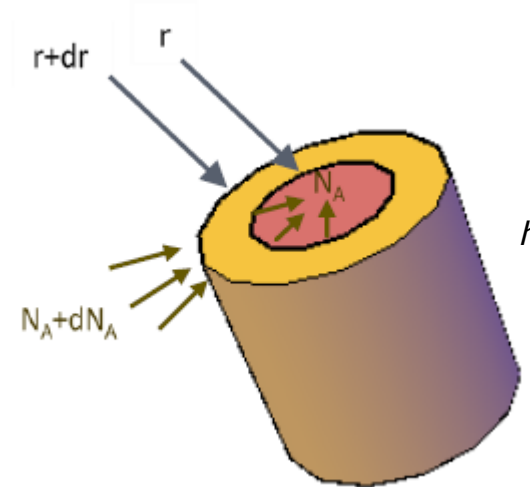
$$\eta = \frac{kC_{As} \left[\sinh(m(L-L)) \left(-\frac{1}{m} \right) - \sinh(mL) \left(-\frac{1}{m} \right) \right]}{kC_{As}L \cosh(mL)} = \frac{\sinh(mL)}{mL \cosh(mL)} = \frac{\tanh(mL)}{mL}$$

- Dos casos extremos: gran resistencia ($mL \uparrow$), no resistencia

Factor de eficacia vs. mL



Pastilla cilíndrica



Salida - Entrada + Acumulación = Generación

$$(N_A \cdot S)|_{r+dr} - (N_A \cdot S)|_r + 0 = -k \cdot C_A \cdot dV = r_A$$

Siendo:

$$S = 2 \cdot \Pi \cdot r \cdot h \quad \text{y} \quad dV = d(\Pi \cdot r^2 \cdot h) = 2 \cdot \Pi \cdot h \cdot r \cdot dr$$

Por lo que:

$$(N_A \cdot r)|_{r+dr} - (N_A \cdot r)|_r = d(N_A \cdot r) = -k \cdot C_A \cdot r \cdot dr$$

$$\frac{d(N_A \cdot r)}{dr} = -k \cdot C_A \cdot r$$

Pastilla cilíndrica



E introduciendo la ley de Fick:

$$\frac{d(-D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \cdot r)}{dr} = -k \cdot C_A \cdot r$$

Y reordenando:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d \left(r \cdot \frac{dC_A}{dr} \right)}{dr} = \frac{k \cdot C_A}{D_e} \qquad \frac{1}{r} \left[d \left(r \cdot \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{dC_A}{dr} \right) \right] = \frac{k \cdot C_A}{D_e}$$

Resultando finalmente:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dC_A}{dr} - \frac{k \cdot C_A}{D_e} = 0$$

Factor eficacia (cilindro)



Se define como el cociente entre la velocidad de reacción real que se tiene, entre la que se tendría para un proceso sin limitaciones difusionales:

$$\eta = (-r_A)_{\text{real}} / (-r_A)_{\text{sin efectos difusionales}}, \quad (-r_A)_{\text{real}} = \frac{\int_0^V (-r_A) \cdot dV}{V}$$

$$(-r_A)_{\text{real}} = \frac{\int_0^R 2\pi L r (-r_A) \cdot dr}{\pi R^2 L} = \frac{2}{R^2} \int_0^R r (-r_A) \cdot dr$$

Si definimos $L = (R/2)$ se obtiene:

$$\eta = \frac{\tanh(mL)}{mL}$$

Factor de eficacia

- Otras geometrías: longitud generalizada (V_p/S_{ext})

Placa plana sin efectos de extremos con difusión por ambas caras:

$L = (\text{mitad del espesor})$

- Placa plana sin efectos de extremos con difusión por una cara:

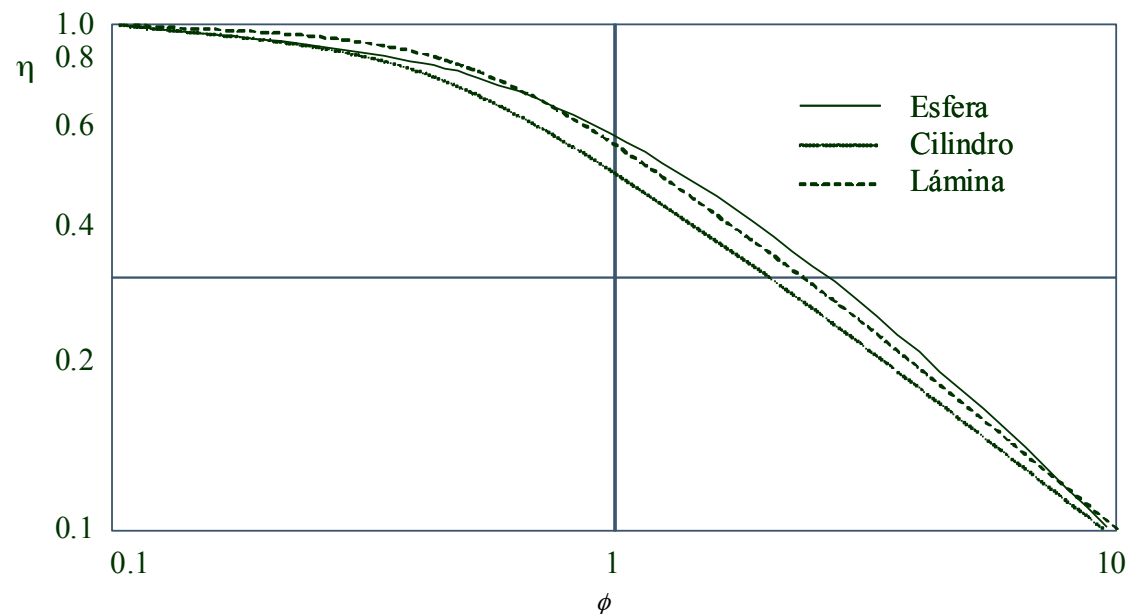
$L = (\text{espesor})$

- Pastillas cilíndricas largas:

$L = \text{radio} / 2$

- Pastillas esféricas:

$L = \text{radio} / 3$



Factor de eficacia

- Mezcla partículas:

$$\eta = \eta_1 \cdot f_1 + \eta_2 \cdot f_2 + \dots$$

- Cinética reacción generalizada:

$$mL = L \left[\frac{k}{D_e \xi_{Ae}} \right]^{1/2}$$

EQUILIBRIO QUIMICO

$$mL = L \left[\frac{k C_{As}^{n-1} (n+1)}{2 D_e} \right]^{1/2}$$

CINÉTICA ORDEN n

Ensayo catalizador con grandes problemas difusión interna

Supóngase una reacción en la que se ha determinado la velocidad experimental y en la que la resistencia a la difusión externa es despreciable.



Reacciones de primer orden.- La velocidad de reacción cuando se considera la difusión en una partícula catalítica es:

$$\overline{(-r_A)} = k C_{As} \eta$$

donde las unidades de la velocidad dependen de en las que se exprese la constante cinética.

Teniendo en cuenta el módulo de Thiele, se puede deducir que

$$\frac{-r_A L^2}{D_e C_{As}} = \eta (mL)^2$$

Este es el llamado módulo de Weisz (We).

Cuando la resistencia a la difusión interna es despreciable, se tiene que $mL < 0.4 \rightarrow 0.95-1 \rightarrow (mL)^2 \ll 1$, tendremos que $-r_A = k C_{As}$ y:

$$\frac{-r_A \cdot L^2}{D_e \cdot C_{As}} < 0.15$$

Ensayo catalizador con grandes problemas difusión interna



Sin embargo, en el caso en que la difusión en los poros sea importante se tiene que $mL > 4$, y $\eta = 1/(mL)$ por lo que $-r_A = kC_{AS}/mL$ y entonces:

$$\frac{-r_A \cdot L^2}{D_e \cdot C_{AS}} > 4$$

*We < 0.15 ó mL < 0.4 indica resistencia DI despreciable
We > 4 ó mL > 4 indica resistencia DI muy importante*

Reacciones de orden n.- Cuando la ecuación cinética es del tipo $r_A = k \cdot f(C_{AS})$, se puede introducir la expresión generalizada del módulo de Thiele descrita anteriormente y se obtienen las expresiones correspondientes, del tipo:

$$\frac{-r_A L^2}{D_e C_{AS}^n} = \eta (mL)^2$$

Efecto de la temperatura en la reacción

- **Gradiente externo de temperatura entre el medio y la superficie de la partícula**

Se presenta cuando existe una diferencia de temperatura entre la superficie del catalizador y el fluido externo. El calor cedido al fluido debe ser igual al generado en la superficie del catalizador:

$$Q_{\text{generado}} = V_{\text{cat.}} (-r_A''') (-\Delta H_r)$$

$$Q_{\text{cedido}} = h S_{\text{cat.}} (T_s - T_g)$$

donde Q viene dado en J/s, $(-r_A''')$ en kmol A/(s m³ catal), (H_r) la entalpia de reacción en J/kmol A, V_{cat} el volumen de la pastilla, S_{cat} la superficie exterior de la pastilla, T_s la temperatura de la superficie de la partícula, T_g la temperatura del fluido que rodea a la partícula y h el coeficiente individual de transporte de calor (J/(sm²°C)). Igualando estas dos expresiones, se puede llegar a:

$$\Delta T_{\text{película}} = (T_s - T_g) = \frac{L (-r_A''') (-\Delta H_r)}{h}$$

siendo L la longitud característica $V_{\text{cat}}/S_{\text{cat}}$

Gradiente externo de temperatura

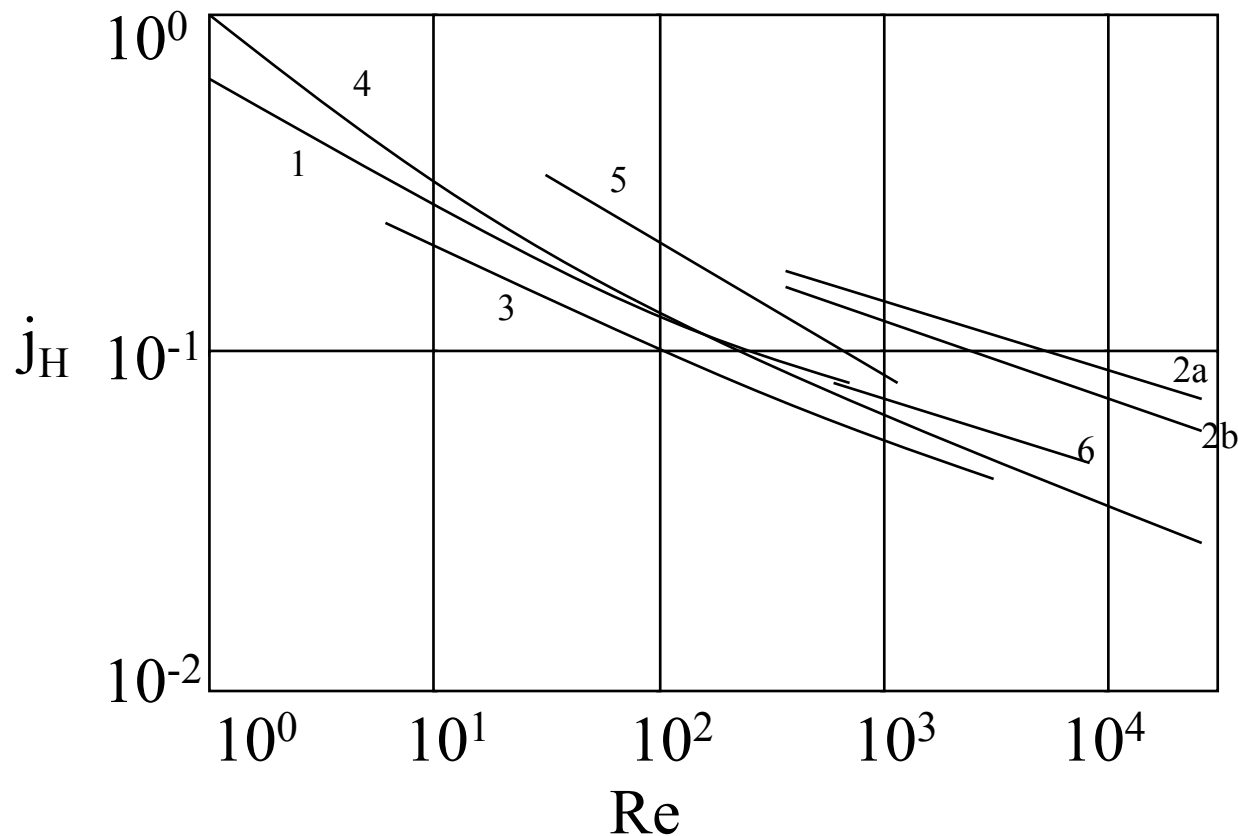
El valor de h puede calcularse en algunos casos introduciendo el parámetro j_H :

$$j_H = \left(\frac{h}{C_p u \rho} \right) \text{Pr}^{2/3}$$

siendo $(u \cdot \rho)$ el gasto masico,

Pr el número de Prandt = $\frac{C_p \cdot \mu}{K_{term}}$

C_p calor específico del fluido
 K_{term} conductividad térmica del fluido.



Gradiente externo de temperatura



Con los datos de la gráfica anterior puede ser determinado jH y a partir de él, el valor del coeficiente individual, h .

Para reacciones de primer orden en una reacción entre gases, en el caso en que exista contradifusión se cumple que:

$$\Delta T = 0.7 \left(\frac{-\Delta H_r}{M_m C_p} \right) (y_{Ag} - y_{As})$$

- *En esta ecuación M_m es el peso molecular medio del gas.*
- *En el caso en que no exista una diferencia notable entre las fracciones molares de A en la superficie y en el seno del fluido, esto es, en el caso en que no existan problemas de difusión externa, la diferencia de temperatura también sería cero.*
- *Si no existe contradifusión la ecuación correspondiente vendría dividida por el factor y_{fA} .*

La máxima diferencia de temperatura se producirá cuando la reacción sea completa y rápida (esto es, $y_{As}=0$), por lo que:

$$(\Delta T)_{\max} = 0.7 \left[\frac{(-\Delta H_r)}{M_m C_p} \right]$$

Gradiente INTERNO de temperatura



- *Se produce cuando existen diferentes temperaturas en distintos puntos de la pastilla de catalizador.*
- *Prater demostró que este efecto es el mismo para distintas formas geométricas de partícula y para reacciones de diferentes órdenes.*
- *El estudio de este fenómeno se basa en que la temperatura y la concentración dentro de la partícula vienen determinadas por ecuaciones diferenciales semejantes.*
- *Prater demostró que para cualquier punto de la pastilla se cumple:*

$$-k_{ef} \left(\frac{dT}{dx} \right) = D_e \left(\frac{dC_A}{dx} \right) (-\Delta H_r)$$

siendo k_{ef} la conductividad efectiva del catalizador, que integrando:

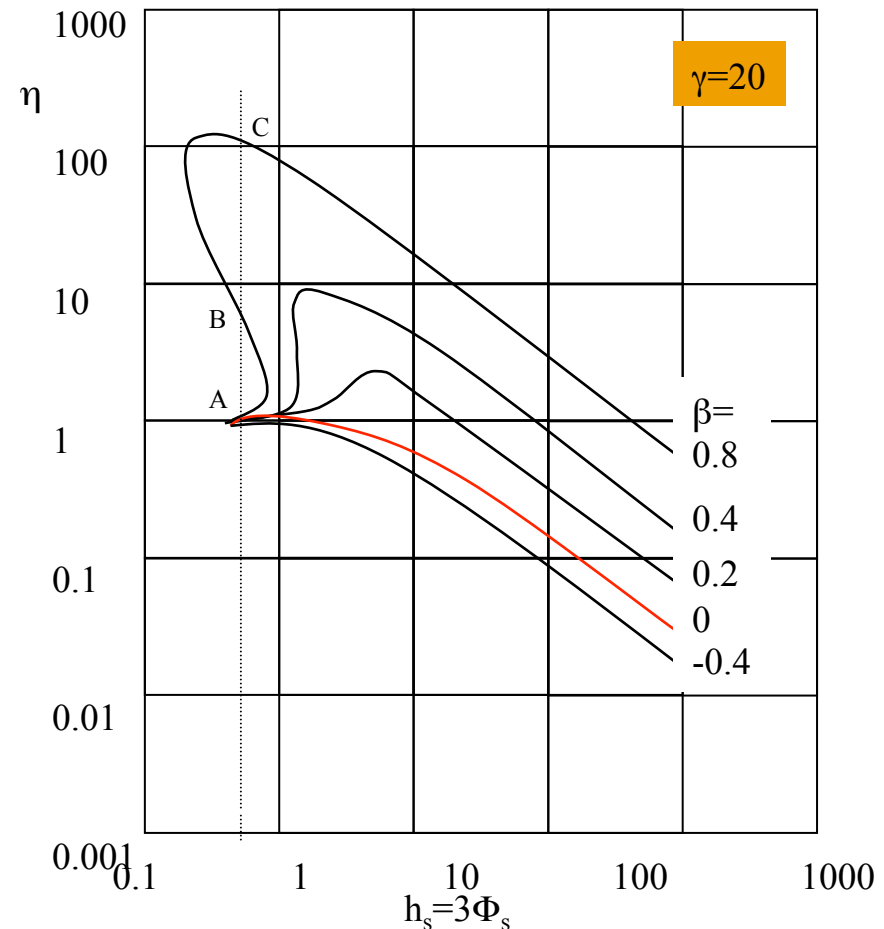
$$\Delta T_{particula} = (T_{centro} - T_s) = \frac{[D_e (C_{As} - C_{Acentro}) (-\Delta H_r)]}{k_{ef}}$$

De nuevo se obtiene que en el caso de no resistencia a la difusión, es decir, cuando $C_{As} = C_{Acentro}$, la diferencia de temperatura es cero.

Gradiente INTERNO de temperatura

- Para el gradiente de temperatura dentro de la partícula, se ha representado el valor del factor de eficacia, frente al módulo adimensional de Thiele generalizado, para reacciones de primer orden.
- En esta figura, la curva correspondiente a $\beta=0$ corresponderá con la representada anteriormente en el caso del régimen isotermo.
- Puede observarse que para reacciones exotérmicas, el factor de eficacia global puede ser mayor que la unidad.
- Este comportamiento está basado en que con el suficiente incremento de temperatura causado por las limitaciones en la transferencia de calor, el aumento en la constante cinética compensa la disminución en la concentración de reactivos, de forma que la velocidad de reacción es mayor que en las condiciones de la superficie.
- Se puede observar que, para un intervalo estrecho de valores del módulo de Thiele, se produce así la multiplicidad de estados estacionarios.
- Se puede deducir que los dos estados extremos son estables y es inestable el estado intermedio.

*A, C- estables
B- inestable*



Tipos de reactores catalíticos



■ Lecho fijo:

- Lecho de relleno típico con refrigeración externa.
- Lecho de relleno pero donde se ha introducido también refrigeración en el interior del lecho.
- Lecho de relleno dividido en distintas etapas y donde se produce refrigeración entre cada una de ellas.

■ Lecho fluidizado:

- Lecho fluidizado simple.
- Dos lechos fluidizados usado cuando el catalizador debe regenerarse continuamente.
- Lecho fluidizado de múltiples etapas con circulación de sólidos y mezcla reactiva en contracorriente
- Reactor de lecho móvil.

Balance de energía lecho fijo

Salida - Entrada + Acumulación = Generación

■ Aproximación a flujo pistón:

$$\sum_{j=1}^s [n_j h_j + d(n_j h_j)] - \left[\sum_{j=1}^s n_j h_j + dQ \right] + 0 = 0$$

n_j = flujo molar

h_j = entalpía molar del componente j

$$n_j = n_{jo} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} X'_i \longrightarrow \text{Conversión molar } X'_i$$

$$d \left[\sum_{j=1}^s \left(n_{jo} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} X'_i \right) h_j \right] - dQ = 0$$

$$\sum_{j=1}^s n_{jo} dh_j + d \left(\sum_{i=1}^R X'_i \sum_{j=1}^s \alpha_{ij} h_j \right) - dQ = 0$$

Balance de materia lecho fijo

$$\sum_{j=1}^s n_{jo} dh_j + d \left(\sum_{i=1}^R X'_i \sum_{j=1}^s \alpha_{ij} h_j \right) - dQ = 0$$

Considerando despreciable entalpía de mezcla:

$$\frac{dh_j}{dT} = C_{p_j}$$

$$dT \sum_{j=1}^s n_{jo} C_{p_j} + d \left(\sum_{i=1}^R X'_i \Delta H_i \right) - dQ = 0$$

Definición entalpía de reacción:

$$\sum_{j=1}^s \alpha_{ij} \cdot h_j = \Delta H_i$$

$$dT \sum_{j=1}^s n_{jo} C_{p_j} + \sum_{i=1}^R X'_i d(\Delta H_i) + \sum_{i=1}^R \Delta H_i \cdot dX'_i - dQ = 0$$

Teniendo en cuenta que:

$$d(\Delta H_i) = \Delta C_{p_i} dT = \left(\sum_{j=1}^s \alpha_{ij} C_{p_j} \right) dT$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^* + \int_{T^*}^T \Delta C_{p_i} dT$$

$$dT \sum_{j=1}^s n_{jo} C_{p_j} + \sum_{i=1}^R X'_i \Delta C_{p_i} dT + \sum_{i=1}^R \left(\Delta H_i^* + \int_{T^*}^T \Delta C_{p_i} dT \right) dX'_i - dQ = 0$$

Si solo existe una reacción, el sistema es adiabático, y $\Delta C_{p_i} = 0$, queda que:

$$dT \sum_{j=1}^s n_{jo} C_{p_j} + \Delta H_r dX' = 0$$

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^s n_{jo} \cdot C_{p_j}} X'$$

Balance de energía lecho fijo

Salida - Entrada + Acumulación = Generación

■ Aproximación a tanque agitado:

$$\sum_{j=1}^s n_j h_j - \sum_{j=1}^s n_{j0} h_{j0} + dQ + 0 = 0$$

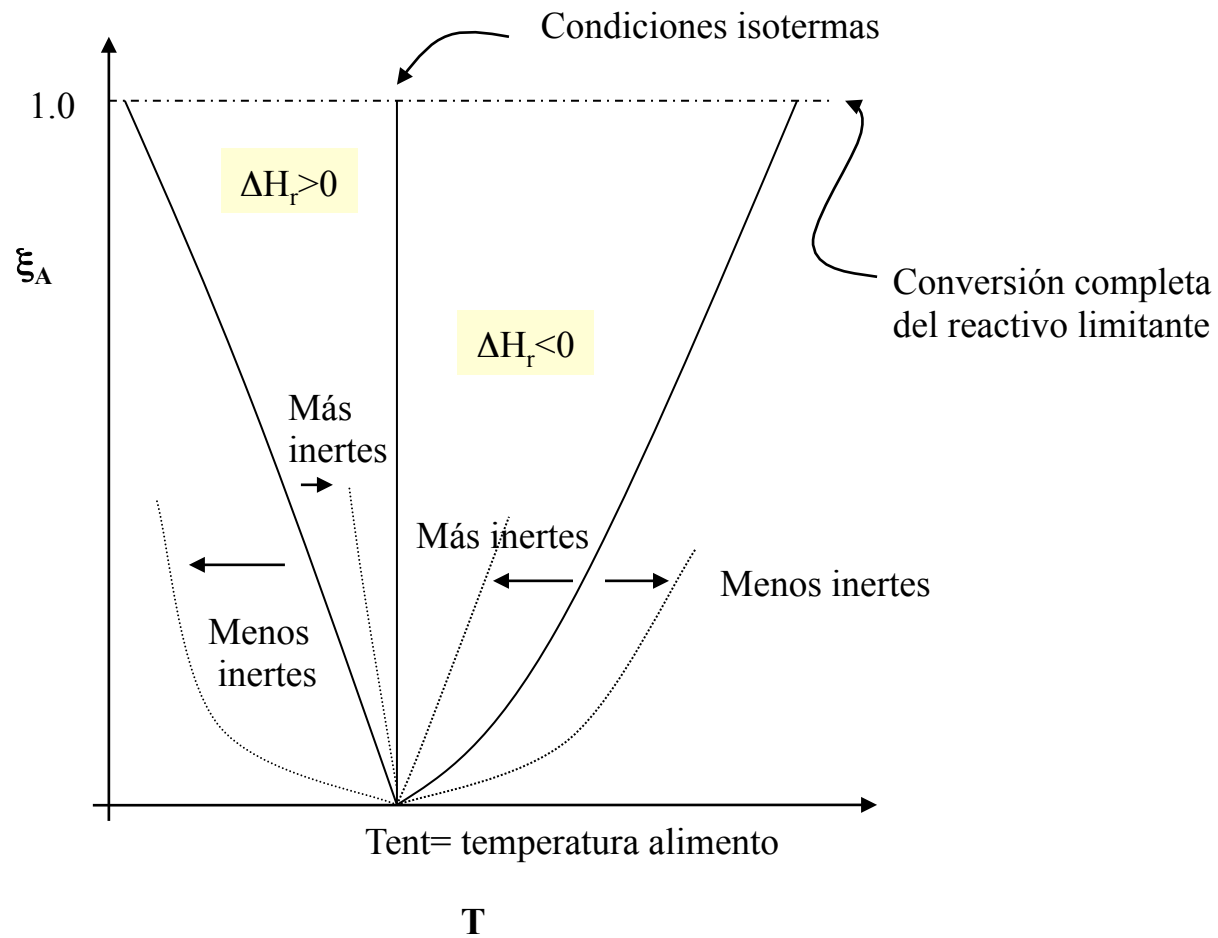
que para un sistema adiabático con una sola reacción en la que $\Delta C_{pi}=0$ se llega a:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^s n_{j0} \cdot C_{p_j}} X'$$

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^s n_{j0} \cdot C_{p_j}} \frac{n_{k0} \xi_k}{\alpha_k},$$

EN EL TANQUE AGITADO SOLO EXISTE UN ESTADO

Balance de energía



Balance de energía

